

# 纳米硅薄膜退火特性

余明斌<sup>1),2)</sup> 何宇亮<sup>1),4)</sup> 刘洪涛<sup>3)</sup> 罗晋生<sup>2)</sup>

1) (北京航空航天大学数理系, 北京 100083)

2) (西安交通大学电子工程系, 西安 710049)

3) (北京大学技术物理系, 北京 100871)

4) (南京大学物理系与固体微结构国家重点实验室, 南京 210008)

(1994 年 3 月 25 日收到)

对使用等离子体增强化学汽相沉积 (PECVD) 法在不同淀积条件下制备的非晶硅(a-Si:H)、微晶硅( $\mu$ c-Si:H)和纳米硅(nc-Si:H)薄膜在 200—600℃ 温度范围进行常规退火研究, 用共振核反应技术测量了样品中氢含量  $C_H$  值及退火对氢含量及其分布的影响, 通过室温下对暗电导率的测量得到退火对 nc-Si:H 薄膜电导率的影响, 并与 a-Si:H,  $\mu$ c-Si:H 薄膜的退火行为作了比较. 使用紫外/可见/近红外分光光度计对样品透射率进行了测量, 分析计算得到了退火温度  $T$  与 nc-Si:H 薄膜光学带隙  $E_g^{opt}$  值变化之间的关系.

PACC: 7360F; 7865

## 1 引 言

前几年, 我们已经使用常规 PECVD 系统在严格控制工艺条件基础上成功地制备出纳米硅薄膜, 并对纳米硅薄膜的生长条件和机制、微结构特征及其一些物性作了多方面报道<sup>[1-4]</sup>. 纳米硅薄膜是由纳米尺寸超细微硅晶粒构成的一种特殊的人工材料, 其中晶粒所占体积百分比为 50% 左右, 其它 50% 左右的体积则由大量晶粒之间界面原子占据. 界面具有 2—3 个原子层厚度, 大量的界面对纳米硅薄膜的结构和物性具有很重要的影响.

在以前工作基础上, 对上述方法控制不同条件生长的 a-Si:H,  $\mu$ c-Si:H 和 nc-Si:H 薄膜, 在不同温度下用高纯氮气保护进行后退火处理. 使用共振核反应技术, 测量退火前后薄膜中氢含量及氢在薄膜中的纵向分布. 同时还测量了退火后薄膜的室温电导率, 得到 nc-Si:H 薄膜的室温暗电导率随退火温度的变化规律, 并与 a-Si:H,  $\mu$ c-Si:H 薄膜的退火行为作了比较. 使用分光光度计测量薄膜透射率谱, 从而得到  $T_{auc}$  曲线, 由  $T_{auc}$  曲线得到薄膜的光学带隙  $E_g^{opt}$ . 由此获得纳米硅薄膜的光学带隙  $E_g^{opt}$  随退火温度的变化关系.

## 2 实 验

实验用样品是在超高真空 PECVD 系统中用高氢稀释硅烷作为反应气体, 在射频加直流双重功率源同时作用下淀积而成. 经 Raman 光散射测量得到样品的平均晶粒尺寸

$d$  和晶态体积比  $X_c$ 。实验中,为保证测试样品的实验条件一致以便对比,将每块样品划分为 6 小块,分别在 200, 300, 400, 500 和 600℃ 温度下用高纯  $N_2$  气保护退火 1h。退火后样品用 Lambda 9 紫外/可见/近红外分光光度计在 185—2000nm 波长范围内测量了薄膜的透射率谱。测量时参比光路中放置了与样品衬底相同的介质以得到薄膜的净透射率。由薄膜的透射率谱计算得到吸收系数  $\alpha$  随光子能量的变化关系<sup>[4]</sup>,并由此作出  $(\alpha\hbar\omega)^{-1/2}-\hbar\omega$  曲线,称之为 Tauc 曲线。由 Tauc 曲线可以计算出薄膜的光学带隙  $E_g^{opt}$ 。

样品中的氢含量及氢在膜中的纵向分布是用共振核反应技术测量得到的。测量设备是 2X 1.7MeV 串列静电加速器。其测量原理为<sup>[5]</sup>:用高能离子  $^{19}F$  入射到被测样品的表面,入射离子与样品中氢原子发生共振核反应。其反应式为



即一个 H 原子与一个  $^{19}F$  离子发生共振核反应后放出一个  $\gamma$  光子。用探测器探测  $\gamma$  光子的数目,经过氢标准样品标定后即可得出测量样品中氢的浓度。另一方面,  $^{19}F$  离子与 H 原子发生共振核反应的能量为 6.385MeV,若入射离子的能量正好是 6.385MeV,那么样品表面的氢原子与  $^{19}F$  离子发生共振核反应,于是可测出表面处氢含量。当入射离子的能量逐渐大于 6.385MeV,只有当离子入射到样品的内部使其能量衰减到 6.385MeV 时,才能使样品中相应深度处的氢原子发生共振核反应,则可得到该处的氢含量。改变入射离子的能量就可以得到薄膜中氢含量的纵向分布。

对经过以上测量的样品在表面上蒸发共面 Al 电极。在遮光恒温真空室中使用 KEITHLEY617 型高阻测试仪测量了退火前后样品室温暗电导率。

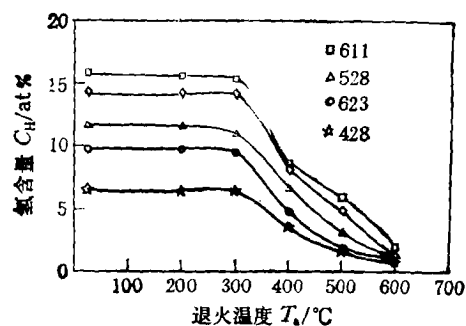
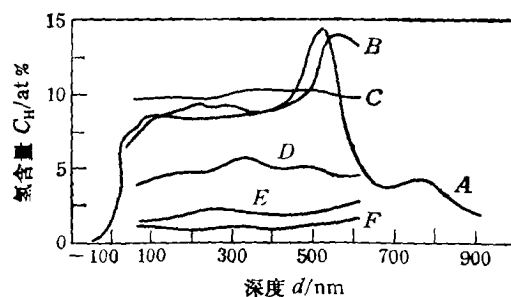
### 3 结果与讨论

#### 3.1 氢含量的变化

图 1 为不同生长条件下不同  $X_c$  值的 nc-Si:H 样品中平均氢含量与退火温度之间的关系。在退火温度  $T_a$  低于 300℃ 的范围,nc-Si:H 薄膜中氢含量变化很小,几乎没有氢从薄膜中释放出来。而当  $T_a$  高于 300℃ 时,薄膜中氢含量开始明显下降,即开始有氢释放。到 600℃ 时,薄膜中氢几乎全部释放出来,此时氢含量低于 2%。

为了说明在低温范围( $<300^\circ\text{C}$ )退火过程中氢在薄膜中的迁移现象,特选取 620 号样品进行分析。该样品在淀积过程中因淀积条件偶然变化引起薄膜在距膜表面 516nm 附近氢含量突起,如图 2 中曲线 A 所示。当该样品经 200℃ 退火之后,氢分布峰向薄膜与衬底界面方向推移且峰变得低而宽。当退火温度为 300℃ 时,样品中氢分布变得基本均匀,原有的氢分布峰消失。如图中曲线 B, C 所示。这三条曲线表明:在 300℃ 以下退火后薄膜中氢的总含量并没有多少变化,这与图 1 是相符的。说明低温退火后( $T_a < 300^\circ\text{C}$ )氢在 nc-Si:H 薄膜内部有明显的迁移现象,退火使薄膜中氢的分布均匀。

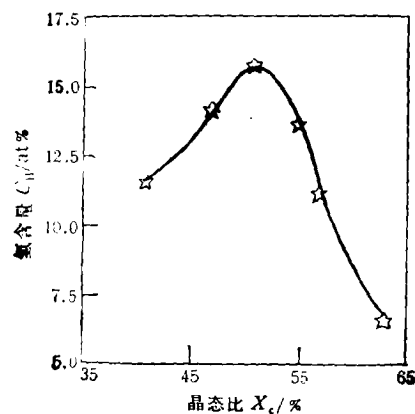
表 1 给出几个未退火的 a-Si:H,  $\mu\text{c-Si:H}$  和 nc-Si:H 样品的氢含量  $C_H$ 、晶态比  $X_c$  和室温暗电导率  $\sigma_d$  值。图 3 是根据表 1 给出的数据绘制的  $C_H-X_c$  曲线。图 3 明显地示出:当薄膜的晶态比  $X_c$  为 50% 左右时氢含量  $C_H$  出现一峰值,这是观察到的一个

图1 nc-Si:H 样品的  $C_H$  与  $T_a$  的关系图2 620号样品氢含量  $C_H$  深度分布  
曲线A为未退火;曲线B—F分别为  $T_a = 200, 300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$ 

新现象。我们认为:当薄膜的晶态比达到50%左右时,其结构进入纳米相,这时薄膜中已呈现出大量界面结构,从而使大量氢原子储存于这些界面结构中。当薄膜的晶态比  $X_c$  继续增加,则使界面比重降低,此时氢含量陡然下降。由此认为,nc-Si:H 薄膜中的氢绝大部分是储存于界面中的。

表1  $\mu\text{c-Si:H}$ ,  $\text{a-Si:H}$  和  $\text{nc-Si:H}$  样品退火前的  $C_H$ ,  $X_c$  和  $\sigma_d$  值

| 样品编号 | $C_H/\text{at}\%$ | $\sigma/(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ | $X_c/\text{vol}\%$ |
|------|-------------------|----------------------------------------|--------------------|
| 626  | 6.6               | $1.5 \times 10^0$                      | 63                 |
| 620  | 11.2              | $3.87 \times 10^{-1}$                  | 57                 |
| 412  | 13.7              | $5.73 \times 10^{-2}$                  | 55                 |
| 611  | 15.8              | $1.61 \times 10^{-2}$                  | 51                 |
| 623  | 14.2              | $4.73 \times 10^{-3}$                  | 47                 |
| 528  | 11.6              | $5.13 \times 10^{-4}$                  | 41                 |
| 1027 | 6.0               | $1.0 \times 10^{-10}$                  | 0                  |

图3 薄膜的  $C_H$  与  $X_c$  的关系

### 3.2 退火对暗电导的影响

图 4 为  $nc\text{-Si:H}$ ,  $\mu c\text{-Si:H}$  和  $a\text{-Si:H}$  薄膜的室温暗电导率  $\sigma_d$  与样品退火温度  $T_a$  的关系。从图 4 可见: 对于  $a\text{-Si:H}$  薄膜(曲线 F), 电导率随退火温度的变化仅在一个数量级左右。对  $\mu c\text{-Si:H}$  薄膜(曲线 D 和 E)的电导率在  $300^\circ\text{C}$  以下温度范围退火变化不明显, 然而当  $T_a$  在  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  之间却有一个陡变, 直到  $T_a > 400^\circ\text{C}$  电导率下降了 4—5 个数量级。对于  $nc\text{-Si:H}$  薄膜(曲线 A, B 和 C)经  $200^\circ\text{C}$  退火后电导率基本不变,  $300^\circ\text{C}$  退火后电导率降低 1—2 个数量级。而经  $400$  和  $500^\circ\text{C}$  退火的样品电导率又略有升高, 直到  $T_a > 500^\circ\text{C}$  后样品的电导率才陡然下降。一个有趣的现象是: 当  $T_a \geq 600^\circ\text{C}$  三类样品的  $\sigma_d$  几乎趋于一致。图 1 给出  $nc\text{-Si:H}$  薄膜的氢含量在  $300^\circ\text{C}$  以上温度退火明显减小, 而图 4 又表明当退火温度高于  $500^\circ\text{C}$  以上电导率才明显减小。因此看来  $nc\text{-Si:H}$  薄膜的电导率与膜中氢含量之间缺少直接联系。对表 1 中  $nc\text{-Si:H}$  样品的电导率和氢含量  $C_H$  关系的分析也可以得出这一结果。表 1 中 528 号样品与 620 号样品的  $C_H$  相差很小, 但电导率却相差 3 个数量级。另一方面, 从表 1 中还可以看出, 薄膜的电导率随晶态比的增大而增加。可见, 影响电导率的主要因素是  $X_c$  值, 不是氢含量  $C_H$ 。

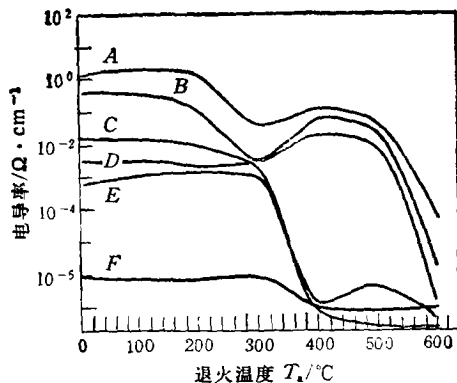


图 4 样品的  $\sigma_d$  与  $T_a$  的关系 曲线 A 为 626( $nc\text{-Si:H}$ ); B 为 620( $nc\text{-Si:H}$ ); C 为 611( $nc\text{-Si:H}$ ); D 为 428( $\mu c\text{-Si:H}$ ); E 为 528( $\mu c\text{-Si:H}$ ); F 为 109( $a\text{-Si:H}$ )

### 3.3 退火对光能隙的影响

选取一块典型的  $nc\text{-Si:H}$  薄膜样品来分析这方面的变化。图 5 是编号为 611 样品

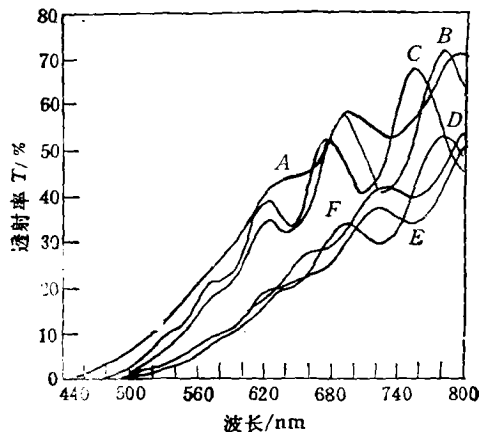


图 5 611 号样品的透射率谱 图注同图 2

的透射率谱。该样品的参数见表 1。图 5 中曲线  $A, B, C, D, E$  和  $F$  分别对应于未退火及  $200, 300, 400, 500$  和  $600^\circ\text{C}$  退火后样品的透射率谱。图 5 中  $600\text{--}800\text{nm}$  波长范围内的透射率谱的振荡是由薄膜干涉引起的, 在波长小于  $600\text{nm}$  范围干涉效应几乎消失。从图 5 中可见: 在  $300^\circ\text{C}$  以下退火, 样品的透射率变化不大, 而在  $400^\circ\text{C}$  以上温度范围内退火, 样品透射率是明显减小的。其它样品也有相同的规律。另外, 还测量了样品在更宽的波长范围 ( $400\text{--}2000\text{nm}$ ) 的透射率谱。波长大于  $800\text{nm}$  为弱吸收区, 根据该区谱线的干涉峰峰位和峰值可以计算出薄膜的厚度和折射率。外推到短波段并结合图 5 谱线可计算出样品的吸收系数谱。图 6 是根据吸收谱得到的 Tauc 曲线。由 Tauc 曲线得出 611 号样品的光学带隙  $E_g^{\text{opt}}$  与样品退火温度  $T_a$  的关系示于图 7 曲线  $A$  中。从图 7 中可见: 当退火温度  $T_a < 300^\circ\text{C}$ , nc-Si:H 薄膜的光学带隙  $E_g^{\text{opt}}$  基本保持不变, 而当  $T_a > 300^\circ\text{C}$  时,  $E_g^{\text{opt}}$  随退火温度的升高而逐渐下降。

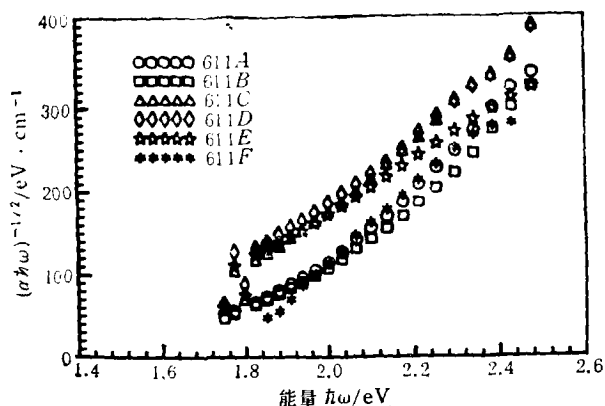


图 6 611 号样品的 Tauc 曲线

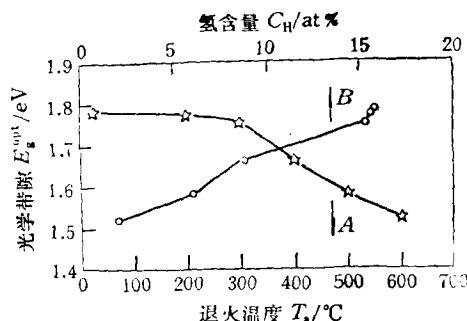
图 7 611 号样品  $E_g^{\text{opt}}$  与  $T_a$  和  $C_H$  的关系

图 7 曲线  $B$  是 611 号样品的  $E_g^{\text{opt}}$  与退火后样品中氢含量的关系。样品在  $300^\circ\text{C}$  以下温度退火是薄膜中氢含量变化较小的范围, nc-Si:H 薄膜的  $E_g^{\text{opt}}$  变化也较小。可见氢与  $E_g^{\text{opt}}$  的大小是有联系的。当 nc-Si:H 薄膜中由于退火温度升高到  $600^\circ\text{C}$  氢基本释放完时, 其光能隙降到  $1.5\text{eV}$  左右。

已知, 在 a-Si:H 薄膜中其  $E_g^{\text{opt}}$  值是随无序网络中氢含量  $C_H$  增加而上升的<sup>[6]</sup>, 主要是由于  $C_H$  增大进一步降低了网络中的缺陷态密度, 从而使价带带尾缩短所致。而且 a-Si:H 薄膜在退火作用后, 其光能隙  $E_g^{\text{opt}}$  是随氢含量减小而减小。nc-Si:H 薄膜退火后  $E_g^{\text{opt}}$  随  $C_H$  的降低而减小可能也是由于氢释放后引起薄膜缺陷态密度增加, 使带尾扩展的结果。

## 4 结 论

1. nc-Si:H 薄膜中氢主要储存于大量的界面区域。当薄膜的晶态比  $X_c$  为 50% 左右时, 形成大量晶粒界面, 此时的氢含量  $C_H$  为极大。
2. nc-Si:H 薄膜经  $300^\circ\text{C}$  以下退火, 氢原子基本上不从薄膜中逸出, 只在膜内作迁移扩散运动。而当  $400^\circ\text{C}$  以上温度退火后才有氢释放现象,  $600^\circ\text{C}$  退火后氢基本上完全释

放。

3. nc-Si:H 薄膜的电导率经 500℃以上温度退火后降低 4—5 个数量级。

4. nc-Si:H 薄膜的光学带隙  $E_g^{opt}$  在退火温度低于 300℃ 以下时基本不变, 在 300℃ 以上逐渐减小。

5. 氢含量对 nc-Si:H 薄膜的电导率影响不大, 而对光学带隙  $E_g^{opt}$  值影响较大,  $E_g^{opt}$  随着退火后薄膜中氢含量的降低而变小。

感谢武旭辉、叶倩青、沈定予和李雪梅在实验工作中的多方面帮助和合作。

- [1] 何宇亮、刘湘娜、王志超、程光照、王路春, 中国科学(A 辑), (9)(1992), 995.
- [2] 何宇亮等, 物理学报, 39(1990), 1796.
- [3] Yuliang He, Chengzhong Yin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994), 797.
- [4] 陈治明著, 非晶半导体材料与器件(北京: 科学出版社, 1991).
- [5] D. E. Carlson *et al.*, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I* (Springer-Verlag, 1984), p. 27.
- [6] J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky; *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II* (Springer-Verlag, 1984), §3.4.

## ANNEALING CHARACTERISTICS OF nc-Si:H FILMS

YU MING-BIN<sup>1),2)</sup> HE YU-LIANG<sup>1),4)</sup> LIU HONG-TAO<sup>3)</sup> LUO JIN-SHENG<sup>2)</sup>

1) (Department of Mathematics and Physics, Beijing University of  
Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

2) (Department of Electronic Engineering Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

3) (Department of Technology Physics, Peking University, Beijing 100871)

4) (Department of Physics and State Key Laboratory of Solid  
State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210008)

(Received 25 March 1994)

### ABSTRACT

We studied in detail on the annealing characteristics for a set of a-Si:H,  $\mu$ c-Si:H and nc-Si:H films, which were fabricated with an identical high vacuum PECVD deposition system with different technical parameters. And then these samples were annealed in the temperature range of 200—600℃ in a N<sub>2</sub> atmosphere environment for one hour. By means of resonant nucleation reaction analysis, we obtained the annealing effect on the hydrogen content  $C_H$  and its distribution profile in films. After annealing at different temperature  $T_a$ , we measured the room temperature dark conductivity  $\sigma_a$  and optical gap  $E_g^{opt}$  of nc-Si:H films and compared them with a-Si:H and  $\mu$ c-Si:H samples, which were annealed under the same conditions. We discussed also the variation of parameters of these nc-Si:H films.

PACC: 7360F; 7865